

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-188653

(43)Date of publication of application : 23.07.1996

(51)Int.Cl.

C08J 3/215
// C08L101:00

(21)Application number : 07-001623

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(22)Date of filing : 10.01.1995

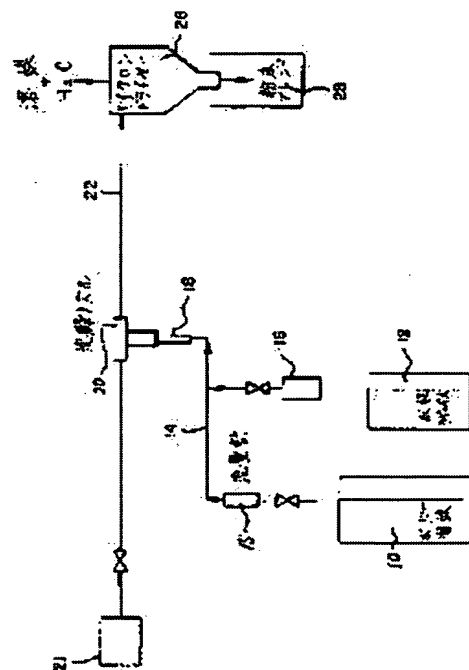
(72)Inventor : BHATIA QAMAR SINGH
BUCKLEY PAUL W
DAVIS GARY CHARLES
ROBERT L HO
PAN WIE-HIN
SHANKLIN ELLIOTT WEST

(54) METHOD FOR DISPERSING SOLID ADDITIVE IN POLYMER, AND ARTICLE OBTAINED THEREWITH

(57)Abstract:

PURPOSE: To highly disperse a solid additive in a synthetic polymer without detriment to the mechanical properties of the resulting article by mixing a mixture comprising the additive and a fluid with a thermoplastic synthetic polymer soln. while simultaneously removing the fluid and the solvent of the soln.

CONSTITUTION: A mixture comprising a fluid and a solid additive selected from among a filler, an auxiliary matting agent, an impact modifier, an antistatic agent, an antioxidant, a plasticizer, a flow accelerator, a stabilizer, a colorant, a mold lubricant, a flame retardant, and an ultraviolet-screening agent and a thermoplastic synthetic polymer soln. with a concn. of 1-25 wt.% are introduced from pressure vessels 10 and 12 through a flowmeter 15 and a meter 16 into a tubular mixer 14, mixed by a multielement static mixer 18, and introduced into a steam precipitation nozzle 20, where the solvent of the polymer soln. and the fluid are evaporated with a high-pressure steam supplied by a superheated steam source 21 and simultaneously particles of both the synthetic polymer and the additive are coprecipitated in a conduit 22. The particles are then separated from the fluid and the solvent with a cyclon separator 26.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.10.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-188653

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 J 3/215

// C 0 8 L 101:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平7-1623

(22) 出願日 平成7年(1995)1月10日

(71) 出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANY

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタデイ、リバーロード、1番

(72) 発明者 カマー・シング・パティア

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、アルバ
ニイ、ジョンストン・ロード、40番

(72) 発明者 ポール・ウィリアム・バックレイ

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコテ
ィア、パサドウスキ・ロード、60番

(74) 代理人 弁理士 生沼 徳二

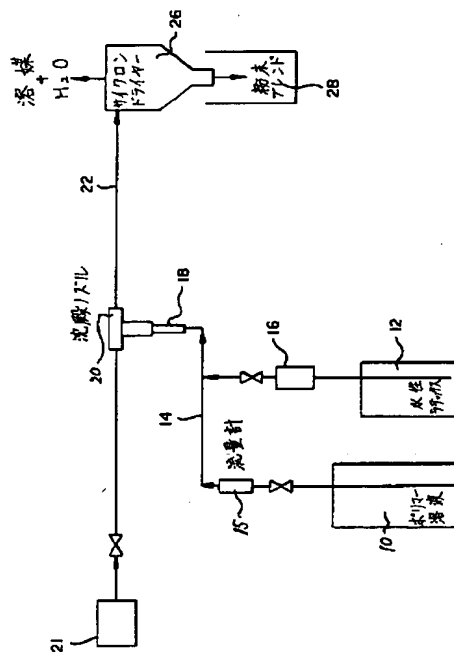
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体の添加剤をポリマー中に分散させる方法およびそれによって得られる製品

(57) 【要約】

【目的】 固体形態の添加剤をポリマー中に分散させる方法。

【構成】 本発明によれば、添加剤（1種または複数）の分散液または溶液を管型ミキサー中で（好ましくは静止ミキサーの存在下で）樹脂の溶液に加える。このミキサーは水蒸気沈殿工程に通じており、ここで混合物中の流体成分がすべて揮発して、固体の添加剤と樹脂が所望の比で残る。この結果、添加剤がポリマーマトリックス中に均一に分散した分散体得られる。高度に分散しているため、このポリマーマトリックスを添加した熱可塑性樹脂の物理的性質が保持される。一例として、ポリカーボネートに滴下防止添加剤としてPTFEを加えると、熱可塑性成形用樹脂に添加したときに機械的性質を損なうことなく改良された滴下防止性を有する高度に分散したPTFE濃縮物が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性の合成ポリマーの粒子中に固体形態の添加剤を高度に分散した状態で混合するための方法であって、
前記添加剤の流体混合物を用意し、前記熱可塑性ポリマーの溶液を用意し、
前記添加剤混合物を前記熱可塑性ポリマー溶液と混合し、
前記混合物から前記流体と溶媒を同時に除去することにより、前記添加剤と熱可塑性ポリマーを前記混合物から共沈させることからなる方法。

【請求項2】 熱可塑性樹脂と請求項1記載の方法の生成物とを含む、熱可塑性樹脂成形用組成物。

【請求項3】 熱可塑性樹脂が芳香族ポリカーボネートとアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンポリマーとのブレンドである、請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性樹脂がポリアルキレンテレフタレート樹脂である、請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 熱可塑性樹脂がポリフェニレンエーテルとスチレンポリマーのブレンドである、請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 (A) 熱可塑性ポリマーと、

(B) 添加剤の固体粒子とを含む組成物であって、前記固体粒子が前記熱可塑性ポリマー中に高度に分散されカプセル封入されており、前記粒子のカプセル封入は、前記熱可塑性ポリマーと前記添加剤粒子との混合物から流体と溶媒の両方を同時に除去することにより前記添加剤と前記熱可塑性ポリマーとを前記流体および溶媒の混合物から同時に共沈させることによって行なわれる、組成物。

【請求項7】 前記熱可塑性ポリマーが、ポリエチレンその他のポリオレフィンおよびエチレンと1-オレフィンとのコポリマー、ポリスチレン、ポリビニルハライド、ポリビニリデンハライド、ポリアクリレート、線状ポリカーボンアミド、スーパーポリアミド、ポリカプロラクタム、ポリカーボンイミド、ポリエーテル、ポリカーボネートまたはポリオキシアルキレンの中から選択される、請求項6記載の組成物。

【請求項8】 前記添加剤が、充填材、補助艶消し剤、耐衝撃性改良剤、帯電防止剤、酸化防止剤、可塑剤、流れ促進剤その他の加工助剤、安定剤、着色剤、離型剤、補助もしくは相乗性の難燃剤、または紫外線遮断剤より成る群の中から選択される、請求項6記載の組成物。

【請求項9】 熱可塑性ポリマー中に個別にカプセル封入されて高度に分散されたポリテトラフルオロエチレンの水蒸気共沈された固体粒子を含む組成物であって、前記粒子がこの組成物の約0.01〜約70重量%であり、前記熱可塑性ポリマーがこの組成物の約30〜約9

9.99重量%である、前記組成物。

【請求項10】 前記熱可塑性ポリマーが、ポリエチレンその他のポリオレフィンおよびエチレンと1-オレフィンとのコポリマー、ポリスチレン、ポリビニルハライド、ポリビニリデンハライド、ポリアクリレート、線状ポリカーボンアミド、スーパーポリアミド、ポリカプロラクタム、ポリカーボンイミド、ポリエーテル、ポリカーボネートまたはポリオキシアルキレンの中から選択される、請求項9記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は合成の熱可塑性ポリマーとの混合物として固体の添加剤を分散させる方法およびそれによって得られる製品に係る。ひとつの態様では粒状化したポリカーボネート中に固体の添加剤を分散させるかまたは添加剤と粒状化したポリカーボネートを他の熱可塑性樹脂と共にブレンドする技術に関する。

【0002】

【関連技術の簡単な説明】特許文献には、合成ポリマー樹脂と各種固相添加剤との均一な混合物の製法に関する記載が豊富である。その代表は、1987年3月10日に発行されたクレス(Kress)らの米国特許第4,649,168号に記載されているものである。クレス(Kress)らは、芳香族のポリカーボネート樹脂をベースとする成形用組成物中にポリテトラフルオロエチレン(以下、簡単に「PTFE」とする)の粒子を分散させている。簡単にいうと、この分散を実施するには、2種の成分の水性エマルジョンを混和した後にそのエマルジョン混合物を凝結させる。凝結は、噴霧乾燥、凍結乾燥、または、無機もしくは有機の塩、酸、塩基または水混和性の有機溶媒の添加によって実施することができる。

【0003】クレス(Kress)らが記載した方法ではPTFEがポリカーボネート樹脂中に微細に分散した分散物が得られるが、その分散度は多くの変数に依存しており、厳密な制御が必要である。たとえば、2つの水性エマルジョンを互いに混合する場合、これら2種のエマルジョンが混ざっていく様子は主として、懸濁した粒子の各々とこれら粒子が乳化する水相との相互作用によって決まる。このことは、各相中に必然的に使用されている界面活性剤が主たる要因になるということを意味している。凝結の過程の間、これら2種のエマルジョンの分散の制御は、次第にPTFE粒子とポリマー樹脂粒子の表面間の相互作用によって支配されるようになる。よく知られているように類似の粒子は互いに反発する傾向があるので、凝結の間これら2種の混合したエマルジョンの凝離を生じさせる駆動力が本来存在しているのである。

【0004】さらに、樹脂粉末に水を添加する場合、その水は粉末の表面に物理的に結合してこれを濡らす。この表面に物理的に結合する水の量は、粉末表面の自由エネルギー特性、利用できる表面積、および水とこの表面

との間の相互作用の自由エネルギーによって決まる。水をベースとする P T F E エマルジョンを濡れ方の不十分な粉末に添加すると、水の添加量が粉末の飽和容量より少ない限り、水は添加したエマルジョンからすぐに除かれることになる。その結果、このエマルジョンはそれから水が除かれると存在することができないので P T F E エマルジョンの有効な凝結が生起する。樹脂粉末の各粒子は水に対して決まった飽和容量をもっているの、各樹脂粉末粒子は非常に少ない決まった量のエマルジョン中の水とだけ反応することになる。この意味するところは、樹脂粉末の水濡れ特性によって決まる遠隔規模で P T F E エマルジョンを凝結させる力が存在するということである。また、樹脂粉末の粒子の表面が水で飽和されるかまたは十分に濡れるとすぐにそれ以上の P T F E エマルジョンの凝結を生起させる能力がなくなってしまうので、P T F E の分散が極度に不足するということも意味している。このことは次いで、P T F E エマルジョンのサイズに応じた遠隔規模で P T F E が粉末中に分散することを保証する物理的限定要因となる。

【0005】本発明の方法は、分散を制御する変数が限られているという点で特に有利である。本発明の方法は単純であり、その結果常に良好な高度の分散が今までは達成できなかった規模で得られる。得られる極めて均一な分散物からは、優れた特性をもつ独特な製品が得られる。高割合の添加剤が機械的性質を損なうことなく均一に分散する。たとえば、P T F E をポリカーボネート樹脂に分散させる場合、機械的性質を犠牲にすることなく、より高濃度の P T F E を容易に分散させることができる。

【0006】本発明の方法では粒子構造の多孔性ポリカーボネート樹脂中に P T F E を配合する。P T F E をポリカーボネート樹脂中に配合する初期の方法では、ポリカーボネートと P T F E (ラテックスとして) をボールミル、ゴム用ロール、エクストルーダーまたはバンパリーミキサー中で混和・加工処理していた。たとえば、米国特許第 3,294,871 号および第 3,290,795 号を参照されたい。米国特許第 3,005,795 号では、P T F E とポリカーボネート樹脂の混和をベース樹脂の「高流動性の溶液および溶融体」中で行なうことが示唆されている。

【0007】最近になって、P T F E とポリカーボネート樹脂をこれら 2 種の樹脂の共沈によって組み合わせると有利であることが判明した。この結果最終的に P T F

E がポリカーボネート樹脂中に分散した分散物が得られるといわれている。1988 年 6 月 28 日に発行されたカーター二世 (Carter, Jr.) らの米国特許第 4,753,994 号参照。

【0008】この教示によると、P T F E の水性分散液をポリカーボネート樹脂の溶液と混和し、エステル、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、アルコール、カーボネート、エーテルまたはケトンを添加することによって共沈を起こさせる。この共沈物はその後いくらか高価な方法で単離、洗浄、乾燥して回収する必要がある。しかしながら、これら従来技術の方法では、本質的にそれより単純で時間と費用がかからない本発明の方法で得られる製品がもつ独特の特性、特に機械的性質の維持という特性をもった製品は得られない。

【0009】

【発明の概要】本発明は熱可塑性の合成ポリマーの粒子中に固体形態の添加剤を高度に分散した状態で混合するための方法に係り、この方法は、添加剤の流体混合物を用意し、ポリマー樹脂の溶液を用意し、添加剤混合物をポリマー樹脂溶液と混合し、この混和物から流体と溶媒を同時に除去することにより、添加剤とポリマー樹脂粉末を前記混合物から共沈させることからなっている。

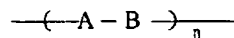
【0010】本発明はまた、本発明の方法によって得られる熱可塑性組成物製品、それと熱可塑性樹脂とのブレンド、およびそれから成形される物品にも係る。

【0011】

【発明の好ましい態様の詳細な説明】本発明の方法は、広範囲の合成熱可塑性ポリマー中に固体の添加剤を高度に分散させるのに使用できる。そのようなポリマーの代表例は粒子形態で入手可能な有機のポリマーであり、その特徴は炭素原子の連鎖にあるが、この連鎖には鎖中の連結単位として極性の基を含有していてもよい。このようなポリマーの具体例は次の一般式のものである。

【0012】

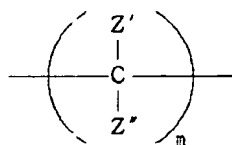
【化 1】



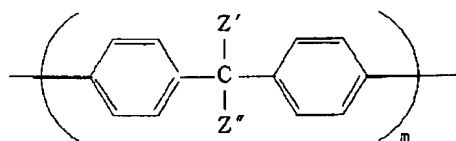
【0013】ここで、n は約 50 より大きい整数であり、A は次式の中から選択される式を有する二価の炭化水素分子部分である。

【0014】

【化 2】



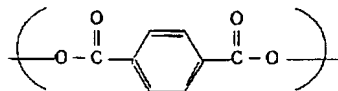
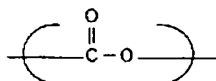
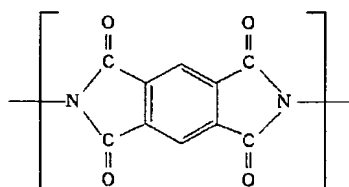
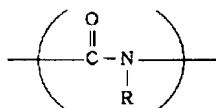
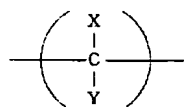
および



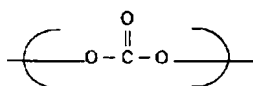
【0015】ただし、mは1から20までの整数であり、Z'とZ''は各々水素およびアルキルの中から選択される。また前記式中のBは次式で表わされる基の中から選択される二価の結合基である。

【0016】

【化3】



および



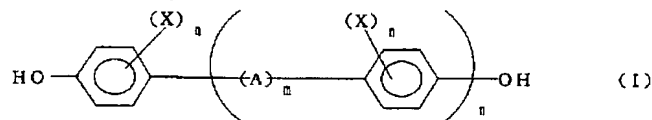
【0017】ただし、Xは水素、アルキル、アリールおよびハロゲンより成る群の中から選択され、Yは水素、

ハロゲン、ニトリル、カルボン酸エステル、アルコキシおよびアセタールの中から選択され、Rは水素、アルキル、アリール、アルカールおよびアルコキシメチルの中から選択される。この定義内に含まれる熱可塑性ポリマーとしては、ポリエチレン、他のポリオレフィンおよびエチレンと1-オレフィンとのコポリマーのような炭化水素ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルハライド、ポリビニリデンハライド、中でも特にポリメチルメタクリレートを始めとするポリアクリレート、6~10個の炭素原子を含有する線状ジアミンまたはそのアミド形成性誘導体の分子間重合によって作成される線状ポリカーボンアミドおよび4~12個の炭素原子を含有するω-アミノ酸またはそのアミド形成性誘導体の分子内重合によって作成されるスーパーポリアミド（たとえば、ポリヘキサメチレンアジバミド、ポリヘキサメチレンセバカミドおよびポリカプロラクタム）、ポリカーボンイミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリオキシアルキレン（特に、高分子量の熱安定性ポリオキシメチレン）、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル樹脂（たとえば、ポリフェニレンエーテルとスチレンポリマーとのブレンド）、ポリカーボネートとアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンとのブレンド、ポリアルキレンテレフタレート（たとえば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびこれらのブレンド）、ポリエーテルイミドエステル、ポリエーテルエステル、およびこれらのブレンド、ならびに、本発明の方法で作成された生成物、たとえば水蒸気共沈したPTFEとポリカーボネート、とのブレンドがある。

【0018】本発明の方法は上述の各種熱可塑性ポリマーに応用できるが、以下の説明では簡単にするために便宜上芳香族ポリカーボネートを例に挙げて議論する。本方法は、コポリエステル-カーボネートを含めた芳香族ポリカーボネートを加工・処理するのに使用すると特に有利である。ポリカーボネートとコポリエステル-カーボネートは周知のポリマーであり、市販されている。界面重合によってポリカーボネートを製造する方法もよく

知られている。たとえば、米国特許第3,028,365号、第3,334,154号、第3,275,601号、第3,915,926号、第3,030,331号、第3,169,121号、第3,027,814号および第4,188,314号(すべて引用により本明細書中に含まれているものとする)の詳細な説明を参照されたい。

【0019】一般に、界面重合法は二価フェノールとハロゲン化カルボニル(カーボネート前駆体)とを反応させることからなる。この製造プロセスの反応条件はいろいろ変えられるが、いくつかの好ましい方法では、ジフェノール反応体を苛性水溶液に溶解または分散させ、得られた混合物を適切な水不混和性溶媒媒質に添加し、これらの反応体を適切な触媒の存在下pH条件を調節しながらホスゲンのようなカーボネート前駆体と接触させるのが普通である。最も普通に使われる水不混和性の溶媒としてはメチレンクロライド、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、トルエンなどがある。



【0023】ここで、Aは1~約15個の炭素原子を含有する二価の炭化水素基、1~約15個の炭素原子とハロゲンのような置換基を含有する置換された二価の炭化水素基、-S-、-SS-、-S(O)-、-S(O)-、-、-O-、または-C-であり、Xは各々が独立しており、水素、ハロゲン、および、炭素原子1~約8個のアルキル基、炭素原子6~18個のアリール基、炭素原子7~約14個のアラルキル基、炭素原子7~約14個のアルカリル基、炭素原子1~約8個のアルコキシ基または炭素原子6~18個のアリールオキシ基のような一価の炭化水素基より成る群の中から選択され、mは0か1であり、nは0から4までの整数である。

【0024】用いる二価フェノールの典型例をいくつか挙げると、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール-Aともいわれる)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパンのようなビスフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテルのような二価フェノールエーテル、p,p'-ジヒドロキシジフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルのようなジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンのようなジヒドロキシアリールスルホン、レゾルシノール、ヒドロキノンのようなジヒドロキシベンゼン、1,4-ジヒドロキシ-2,5-ジクロロ

*【0020】用いる触媒は、二価フェノール反応体とカーボネート前駆体との重合速度を速めるものである。代表的な触媒として、トリエチルアミンのような第三級アミン、第四級ホスホニウム化合物、第四級アンモニウム化合物などがあるが、これらに限定されるわけではない。ポリカーボネート樹脂を製造するのに好ましいプロセスはホスゲン化反応からなる。ホスゲン化反応が進行する温度は0℃以下から100℃以上まで変化し得る。ホスゲン化反応は室温(25℃)~50℃の温度で好ましく進行する。この反応は発熱であるので、ホスゲンの添加速度を利用して反応温度を制御できる。ホスゲンの所要量は一般に二価フェノールの量に依存する。

【0021】用いる二価フェノールは公知であり、反応性の基は2つのフェノール性ヒドロキシル基である。二価フェノールのあるものは次の一般式で表わされる。

【0022】
【化4】

ベンゼン、1,4-ジヒドロキシ-3-メチルベンゼンのようなハロ置換またはアルキル置換されたジヒドロキシベンゼン、ならびに、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドおよびビス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドのようなジヒドロキシジフェニルのスルフィドまたはスルホキシドがある。別の各種二価フェノールが入手可能であり、米国特許第2,999,835号、第3,028,365号および第3,153,008号(すべて引用により本明細書中に含まれているものとする)に開示されている。もちろん、2種以上の異なる二価フェノールまたは二価フェノールとグリコールとの組み合わせを使用することが可能である。

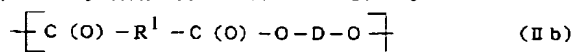
【0025】カーボネート前駆体はハロゲン化カルボニル、ジアリールカーボネートまたはビスハロホルメートのいずれかとして行うことができる。ハロゲン化カルボニルとしては臭化カルボニル、塩化カルボニルおよびこれらの混合物がある。ビスハロホルメートとしては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、ヒドロキノンなどのビスクロロホルメートのような二価フェノールのビスハロホルメート、または、エチレングリコールなどのビスハロホルメートのようなグリコールのビスハロホルメートがある。以上のカーボネート前駆体はいずれも有用であるが、ホスゲンともいう塩化カルボニルが好ましい。

【0026】ランダムに分枝した高分子量の熱可塑性ポ

リカーボネートもポリカーボネートの範囲内に含まれる。これらのランダムに分枝したポリカーボネートを製造するには、前述の二価フェノールおよびカーボネート前駆体に多官能性の有機化合物を同時に反応させる。分枝ポリカーボネートを作成するのに有用な多官能性有機化合物は米国特許第3,635,895号および第4,001,184号(引用により本明細書中に含まれているものとする)に記載されている。これらの多官能性化合物は通常芳香族であり、カルボキシル、カルボン酸無水物、フェノール、ハロホルミルまたはこれらの組み合わせのような官能基を少なくとも3個含有している。これらの多官能性芳香族化合物の非限定例をいくつか挙げると、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリメリット酸無水物、トリメリット酸、トリメリットイソトリクロライド、4-クロロホルミルフタル酸無水物、ピロメリット酸、ピロメリット酸二無水物、メリット酸、メリット酸無水物、トリメシ酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、などがある。好ましい多官能性の芳香族化合物は1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリメリット酸無水物もしくはトリメリット酸またはこれらのハロホルミル誘導体である。また、線状のポリカーボネートと分枝ポリカーボネートのブレンドも本発明に包含される。

【0027】本発明の方法で処理されるポリカーボネートは重量平均分子量(M_w)が比較的低いものでも、または比較的高いものでもよい。 M_w が低めの樹脂は通常末端がキャッピングされたポリカーボネートである。いわゆる「末端がキャッピングされた」ポリカーボネートは前述の芳香族カーボネートポリマーの製造手順によって製造されるが、その際カーボネートポリマー上に末端基をもたらず少量の分子量調節剤または連鎖停止剤を反応混合物に含ませることによりポリカーボネートの分子量を制御する。

【0028】分子量調節剤、すなわち連鎖停止剤を反応体に添加するのは、一般に、反応体をカーボネート前駆体と接触させる前かその接触中である。有用な分子量調*



【0032】ここで、Dは重合反応で使用した二価フェノールに由来する二価の芳香族残基であり、 R^1 は以下に定義する通りである。このコポリエステル-ポリカーボネート樹脂もまた、当業者には周知の界面重合技術によって製造される。たとえば、米国特許第3,169,121号および第4,487,896号を参照された

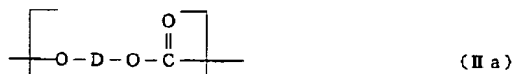
【0033】一般に、コポリエステル-ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネートホモポリマーに関して前記したようにして製造されるが、水不混和性溶媒中にジカルボン酸(エステル前駆体)を添加して共存させる。通

* 節剤としては、フェノール、クロマン-1、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールなどがあるが、これらに限られるものではない。カーボネートポリマーの連鎖停止剤として機能する他の化合物も公知である。たとえば、米国特許第3,085,992号には連鎖停止剤としてのアルカノールアミンが、米国特許第3,399,172号には連鎖停止剤としてのイミドが、米国特許第3,275,601号には界面重合法によってポリカーボネートを製造する際にアニリンとメチルアニリンが連鎖停止剤として働くことが、そして米国特許第4,011,184号にはポリカーボネート用の分子量調節剤としての第一級または第二級のアミンが、それぞれ開示・教示されている。さらに、米国特許第3,028,365号には、芳香族アミンや他の単官能性化合物を使用してポリカーボネートの分子量を制御または調節することができ、その結果アリールカーバメート末端基が形成されることが開示されている。またカーバメート末端基を有する芳香族ポリカーボネートが米国特許第4,111,910号に開示されている。これらのポリカーボネートは、アンモニア、アンモニウム化合物、第一級シクロアルキル、脂肪族またはアラルキルアミンおよび第二級シクロアルキル、アルキルまたはアラルキルアミンを末端停止量で用いて製造されている。

【0029】上に述べたように、本発明の方法で処理される芳香族カーボネートポリマーには、コポリエステル-ポリカーボネートともいわれるポリエステルカーボネートが包含される。これは、次式(IIa)の繰返しポリカーボネート連鎖単位に加えて、たとえば次式(IIb)の反復または繰返しカルボキシレート単位を含有する樹脂のことである。

【0030】

【化5】

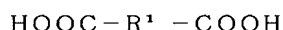


【0031】

【化6】

常、コポリエステル-カーボネート樹脂を製造する際には、線状ポリエステルの製造に従来から使われているジカルボン酸のいずれも利用できる。一般に、利用できるジカルボン酸には、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、脂肪族-芳香族ジカルボン酸が包含される。これらの酸は周知であり、たとえば米国特許第3,169,121号(引用により本明細書中に含まれるものとする)に開示されている。そのような芳香族ジカルボン酸の代表例は、次の一般式で表わされるものである。

【0034】



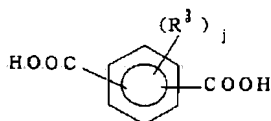
ここで、 R^1 はフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、置換フェニレンなどのような芳香族基、アラルキル基やアルカリール基のような二価の脂肪族・芳香族炭化水素基、または次式の非芳香族結合を介して連結された2個以上の芳香族基を表わす。

【0035】-E-

ただし、Eは二価のアルキレン基かアルキリデン基である。Eはまた、非アルキレン基または非アルキリデン基（たとえば、芳香族結合、第三級アミノ結合、エーテル結合、カルボニル結合、ケイ素含有結合、または、スルフィド、スルホキシド、スルホンなどのようなイオウ含有結合）によって連結された2個以上のアルキレン基またはアルキリデン基から構成されていてもよい。さらに、Eは炭素原子5～7個の環式脂肪族基（たとえばシクロペンチル、シクロヘキシル）または炭素原子5～7個のシクロアルキリデン（たとえばシクロヘキシリデン）であってもよい。またEは、スルフィド、スルホキシドもしくはスルホンのようなイオウを含み炭素を含まない結合、エーテル結合、カルボニル基、直接結合、第三級窒素基、または、シランやシロキシのようなケイ素含有結合であってもよい。Eが表わし得るその他の基については当業者には明らかであろう。本発明の目的からは芳香族ジカルボン酸が好ましい。したがって、式(II I)の好ましい芳香族二官能性カルボン酸において、 R^1 はフェニレン、ビフェニレン、ナフチレンまたは置換フェニレンのような芳香族基である。本発明のポリ(エステル・カーボネート)またはポリアリーレート樹脂を製造する際に使用できる芳香族ジカルボン酸の非限定例をいくつか挙げると、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ホモフタル酸、o-、m-またはp-フェニレン二酢酸、ならびに、ジフェニルジカルボン酸および異性体のナフタレンジカルボン酸のような多核芳香族酸がある。これらの芳香族化合物は塩素、臭素、フッ素などのような無機の原子、ニトロ基のような有機の基、またはアルコキシのようなオキシ基で置換されていてもよく、必要なことはこれらの基が反応体と反応条件に対して不活性であると共にそれらの影響を受けないということである。特に有用な芳香族ジカルボン酸は次の一般式で表わされるものである。

【0036】

【化7】



(IV)

【0037】ここで、jは0から4までの値を有する整数であり、 R^j は各々が独立して、アルキル基、好ましくは低級アルキル（炭素原子1～約6個）より成る群の

(III)

中から選択される。これらのジカルボン酸の混合物も使用できる。したがって、本明細書中でジカルボン酸という用語を使用する場合その用語は2種以上のジカルボン酸の混合物を包含して意味するものと理解されたい。

【0038】芳香族ジカルボン酸として最も好ましいのはイソフタル酸、テレフタル酸およびこれらの混合物である。ジカルボン酸そのものを使用する代わりに、その酸の反応性誘導体を使用することが可能であり、時には好ましくさえある。これらの反応性誘導体の代表例は酸ハロゲン化物である。好ましい酸ハロゲン化物は酸二塩化物と酸二臭化物である。したがって、たとえば、イソフタル酸、テレフタル酸またはそれらの混合物を使用する代わりに、イソフタロイルジクロライド、テレフタロイルジクロライドおよびこれらの混合物を用いることが可能である。

【0039】このコポリエステル・カーボネート樹脂を製造するのに使用する反応体の割合は、この生成物樹脂を含有する本発明のブレンドの目的とする用途に応じて変化する。すでに引用した米国特許に記載されているように当業者には有用な割合が明らかである。一般に、エステル結合の量はカーボネート結合に対して約5～約90モル%でよい。たとえば、5モルのビスフェノールAが4モルのイソフタロイルジクロライドおよび1モルのホスゲンと完全に反応するとエステル結合が80モル%のコポリエステル・カーボネートが得られる。

【0040】本発明の方法では有機ポリマーを溶液として使用する。ポリカーボネートの場合、その溶媒はメチレンクロライドのような水不混和性溶媒が有利であるが、この樹脂に対する溶媒はいずれも使用できる。溶液中のポリカーボネートの濃度には特に重要な意味はないが、(一例として)約1～約25重量%の範囲内にすることができ。

【0041】本発明の方法によると、この合成ポリマーにいろいろな固体形態の添加剤を分散させることができる。これらの添加剤は熱可塑性プラスチック材料配合分野において従来から広く使用されているものであり、たとえば、充填材（粘土やタルクなど）、補助艶消し剤、耐衝撃性改良剤、帯電防止剤、酸化防止剤、可塑剤、流れ促進剤その他の加工助剤、安定剤、着色材、離型剤、補助または相乗難燃剤（金属酸化物、塩など）、紫外線遮断剤、などを挙げることができる。添加剤として必要な唯一の要件は、その担体または溶媒（たとえば水）が除去されたときに沈殿するように固体分散液、コロイド状分散液または溶液として調製できるという点だけである。

【0042】本発明の方法でポリカーボネートに適用するのに特に有用なものは、水性コロイド状分散液（ラテックス）として調製されるフルオロポリマー添加剤、すなわちフッ素化されたポリオレフィンである。このフル

オロポリマーはポリカーボネート樹脂成形用組成物に添加されると難燃剤および滴下防止剤として機能する。部分的にフッ素化されたポリオレフィンとしては、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(フッ化ビニル)、ポリ(トリフルオロエチレン)、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)およびポリ(トリフルオロエチレンアルカリ金属スルホン酸塩)があるが、これらに限られるわけではない。

【0043】本発明に最も有用なフッ素化ポリオレフィンとその製法は、特に、1966年米国ニューヨーク州 10 ニューヨークのインターサイエンス・パブリッシャーズ(Interscience Publishers)刊ビルマイヤー(Billmeyer, Fred W., Jr.)著「ポリマー科学テキストブック(Textbook of Polymer Science)」第425〜427頁、モナモソ(Monermoso, J.C.)著ゴム化学技術(Rubber Chem. Tech.)第34巻第1521頁(1961年)、ならびに、米国ニューヨーク州ニューヨークのラインホルト・パブリッシング社(Reinhold Publishing Corp.)刊ラドナー(Rudner, M.A.)著「フルオロカーボン(Fluorocarbons)」および米国特許第4,663,391号(引用により本明細書中に含まれるものとする)に記載されている。

【0044】本発明の方法と組成物に使用するには、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)樹脂が好ましく、フィブリル(微小繊維)形態であるのが好ましい。PTFEは、その重合反応で微粉末または毛羽状物として製造される。この微細に分割された平均粒径0.1〜0.2ミクロンの未処理ポリテトラフルオロエチレン樹脂の集合物、たとえば、1952年「工業と工学の化学 30 (Ind. and Eng. Chem.)」第44巻第1800頁のロンツ(J.F. Lontz)とハッポルト(W.B. Hapoldt, Jr.)著「『テフロン』、テトラフルオロエチレン樹脂分散液("Teflon"; Tetrafluoroethylene Resin Dispersion)」と題する論文の図1および図2に描かれているものを手で揉むと、これらの粒子は互にくっついて凝集体を形成する傾向がある。この凝集体を引き伸ばして50〜100倍の顕微鏡で検査すると、いろいろなサイズの繊維が見える。電子顕微鏡検査によると、これらの繊維はより小さい繊維の束であり、そのうちの多くは粒子の直径の1/4〜1/10以下の直径を有する非常に細いフィブリルで互につながった一次粒子の糸で構成されている。本発明の実施の際には、機械的剪断力をかけながら一緒に揉むと粒子同士が接着して超微細フィブリルに引き伸ばされることができるとしてポリテトラフルオロエチレン 40 が好ましい。

【0045】本発明方法の生成物を顕微鏡で検査すると、ポリマーに包囲(カプセル封入)されたポリテトラフルオロエチレン粒子(PTFE)が存在している。これは、熱可塑性ポリマーとPTFEのような添加剤との混合物から流体および/または溶媒が同時に除去された 50

結果であると考えられる。得られた固体混合物ではPTFEが熱可塑性ポリマーによってカプセル包囲されている。所望により、このポリテトラフルオロエチレン粒子は、ベース樹脂に混合する前に、油のような適当な媒質に分散させたとき高剪断速度で処理することによって、または水切削のようなプロセスで、ミクロ繊維構造をとらせることができ、そうすると2ミクロン未満の直径を有するミクロ繊維が得られる。

【0046】本発明の方法によってポリカーボネート中に混合されるフルオロポリマーの量は、約0.01〜約70重量%、好ましくは約5〜約40%、さらに好ましくは約15〜約30重量%の範囲内でよい。フルオロポリマーはその水性分散液またはラテックスとして使用するのが好ましく、分散した粒子は(平均して)0.05〜0.5ミクロンのサイズ(直径)をもっているのが好ましい。よく分散してないPTFEをポリカーボネート樹脂成形用組成物に添加すると、それから形成される物品の物理的性質の多くに悪影響を及ぼす。悪影響を受ける可能性のある性質として衝撃抵抗性および外観がある。起こり得る主要な欠陥のひとつは、十分に分散してない大きなPTFE粒子が存在することに起因している。これらの十分に分散してない粒子は、(1)亀裂の伝播を開始させる傷となったり、(2)衝撃抵抗性を弱めたり、(3)透過して見たとき黒いスペクトル汚点として見える光学的に不透明な大きい第二相粒子となったり、または、(4)成形された物品の表面で表面欠陥として見えたりし得る。この最後の問題に限っては、前記したクレス(Kress)らの方法で解決されたようにみえる。しかし、前の3つの問題は、本発明の方法が開発されるまで未解決のままであったのである。

【0047】本発明者らはポリカーボネート樹脂成形用組成物中にPTFEを導入する方法を発見した。本発明の方法では、有利なことに欠陥のない表面と改良された機械的・燃焼特性を有する成形品を得ることができる。これらの有利な効果は、本発明の方法により、PTFEをポリマー組成物で包囲すると共にポリマーと添加剤両方の比較的小さくて均一な粒子を形成することによって達成されるようである。得られるポリマー・添加剤組成物は、難燃・滴下防止用添加剤としてポリカーボネート樹脂成形用組成物と共にブレンドしたり、または、他のポリマー性成形用組成物、たとえば、ポリエチレン、他のポリオレフィンおよびエチレンと1-オレフィンとのコポリマーのような炭化水素ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルハライド、ポリビニリデンハライド、中でも特にポリメチルメタクリレートを始めとするポリアクリレート、6〜10個の炭素原子を含有する線状ジアミンまたはそのアミド形成性誘導体の分子間重合によって作成される線状ポリカーボンアミドおよび4〜12個の炭素原子を含有するω-アミノ酸またはそのアミド形成性誘導体の分子内重合によって作成されるスーパーポリア

ミド（たとえば、ポリヘキサメチレンアジバミド、ポリヘキサメチレンセバカミドおよびポリカプロラクタム）、ポリカーボニイミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリオキシアルキレン（特に、高分子量の熱安定性ポリオキシメチレン）、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル樹脂（たとえば、ポリフェニレンエーテルとスチレンポリマーとのブレンド）、ポリカーボネートとアクリロニトリル-ブタジエン-スチレンとのブレンド、ポリアルキレンテレフタレート（たとえば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびこれらのブレンド）、ポリエーテルイミドエステル、ポリエーテルエステル、およびこれらのブレンド、ならびに、本発明の方法で形成された生成物、たとえば水蒸気共沈したPTFEとポリカーボネート、とのブレンドなどと共にブレンドするのに有用な濃縮物である。本明細書の実施例の記載から分かるように、一緒に共沈した添加剤と熱可塑性樹脂で構成されている濃縮物は、その濃縮物を添加する相手の成形用組成物の衝撃特性その他の特性に悪影響を与えることがない。

【0048】本発明の方法では、ふたつの成分、すなわちポリカーボネートを含む流体とこれとは別のフルオロポリマーを含む流体とを、たとえば、場合によって静止ミキサーを備えていてもよい連続管型ミキサー中で、室温または高温で互いに混合する。2つの流体を互いに接触させる時の速度は本発明の方法にとって特に重要なわけではない。しかし、2つの成分を互いに接触させる時の速度は、所与の時間の間ほぼ均一な速度であるのが有利である。フルオロポリマーを「一度に投入して」ポリカーボネート中に入れるのを避け、代わりにフルオロポリマーを計量してポリカーボネート中に添加するようにすると、均一な混合物を得る上で有利である。2つの成分の割合は、(PTFE:ポリマー樹脂)の重量比で、70:30~0.01:99.99、好ましくは40:60~5:95、最も好ましくは30:70~15:85とするとよい。

【0049】2つの流体流を混合した後、ポリマーと添加剤を共沈させるには、添加剤の担体とポリマーの溶媒とを同時に除去する。このためには、添加剤の担体（水など）とポリマーの溶媒（たとえば有機溶媒）との両者を揮発させるとよい。揮発は、混合物を噴霧乾燥にかけて湿気が約1.0%以下の乾燥度にするることによって行なうことができる。

【0050】固体粒子の流体分散物を噴霧乾燥する装置は一般によく知られている。たとえば、米国特許第1,140,453号、第2,249,359号、第2,325,112号、第2,647,796号、第3,452,931号、第3,581,997号および第3,901,449号に記載の噴霧乾燥機を参照されたい。圧縮空気で作動する噴霧乾燥装置と「エアレス」スプレー

装置のどちらも使用できる。一般に、比較的稀薄なフルオロポリマーラテックス（固形分30%未満）には空気駆動型の噴霧乾燥機を使用するのが有利である。固形分がそれより高くなるとエアレススプレー装置を使用するのが好ましい。

【0051】本発明の好ましい態様の方法では、ポリマーと添加剤の共沈を水蒸気沈殿によって実施する。すなわち、成分中に水蒸気を注入し、これを解放して揮発させることによって水と溶媒を同時に除去する。

【0052】

【実施例の記載】以下の製造例および実施例を参照すると本発明がさらに充分に理解できるであろう。これらの実施例は限定ではなく例示のために挙げるものであり、本発明を実施する上で最良の実施態様と考えられるものである。以下で挙げられている試験に関する手順は次の通りである。

ノッチ付きアイゾット (NI)

125ミル厚の成形試料の衝撃強さはASTMのD-256法に従って測定した。特に断わらない限り、試験片はすべて破壊時に100%延性であった。

燃焼性

アンダーライターズ・ラボラトリー(Underwriter's Laboratory)のUL-945VA法およびUL-945VB法に従って測定した。簡単に述べると、(貫通して穴が開くほど)燃焼しない試験片は94-5VA、(貫通して穴が開くほど)燃焼する試験片は94-5VBと分類される。94-5VAは棒状試験片で、94-5VBは平板状試験片で行なう。

延性ダイナタップ (Dynatup)

ダイナタップ(Dynatup) 衝撃測定は、125ミル厚の10.16cmディスクを使用してダイナタップ(Dynatup) 自動負荷機で行なった。タップの衝撃速度は12.2ft/secであり、衝撃エネルギーは148ft-lbであった。最大負荷に達するまでのエネルギーを3回の測定値の平均で示す。

引張り試験

引張り破断と引張り伸びはASTMのD-638法に従って測定した。

【0053】特に断わらない限り部はすべて重量部である。「phr」は樹脂100部当たりの部を意味する。

実施例1~4および対照

添付の図面を参照しながら、PTFEを(滴下防止剤として)ポリカーボネート[レキサン(Lexan)(登録商標)125、ビスフェノール-Aのホスゲン化によって製造したホモポリマー、米国インディアナ州マウントバーノン(Mount Vernon)のゼネラル・エレクトリック社(General Electric Company)、固有粘度約0.4~0.5dl/g]に添加する製造例をいくつか実施する。

【0054】PTFEは、アイ・シー・アイ(ICI) からフルオン(Fluon) AD-1として供給されている60%

PTFE水性ラテックスとして添加する。ポリカーボネートは、10%メチレンクロライド溶液の形態である。PTFEラテックスとポリカーボネート溶液は同時に計量して、図示されているようにステンレススチール製圧力容器10、12から管型ミキサー14中に導入する。ポリカーボネート溶液は流量計15を介して1.5L/分で加え、PTFEラテックスはメーター16を介してポリカーボネート溶液中のPTFEが5~25重量%となるような速度で加えた。これらの流体流を多要素式静止ミキサー18中で混合した。混合した流体は次に水蒸気沈殿ノズル20に入り、ここでは高圧の過熱水蒸気(80psi)が源21から80lbs/時の速度で添加される。この高圧の(活性な)水蒸気により、メチレンクロライド溶媒と水担体が同時に揮発し、粒子の形成が完了する導管22中で共沈する間にポリカーボネートがPTFEをカプセル封入してPTFE/ポリカーボネート濃縮物が得られる。この共沈法により通常5ミクロン~5mmの範囲の粒径が得られ、これは本発明方法によって許容できる。次に、サイクロン分離器26により、水蒸気とメチレンクロライド蒸気から濃縮粉末を分離す

*20

る。沈殿した粉末を100℃、60mmHgのドライヤー28で48時間真空乾燥して水分1%未満の自由流動性粉末を得る。所望の生成物の分離と洗浄は実施が比較的簡単・容易であることが分かる。

【0055】PTFE含量が24%と8%の2つのPTFE濃縮物を調製した。各試料をポリカーボネート成形用配合物中で難燃性滴下防止性添加剤として使用して、PTFEが物理的性質と難燃性能に及ぼす影響を評価した。作成した配合物の組成を下記表Iに示す。表Iに示した配合物をブレンドし、押出し、同じ成形条件下で熱可塑的に成形して試験部品とした。成形した部品で得られた試験結果も合わせて表Iに示す。また比較のための対照配合物も挙げてあり、この配合物はPTFEラテックスをポリカーボネート粉末に添加した後ブレンドし、水蒸気で流体を揮発させて共沈させることなく乾燥して製造したPTFE濃縮物を使用している。この対照配合物の製造法では、本発明の方法の生成物と比較してPTFEがうまく分散していないことが分かり、この分散性の悪さは成形した物品の物理的性質に反映されている。

表 I

実施例	1	2	3	4	対 照
配 合 (重量%)					
レキサン (Lexan)125、上記	96.5	99.05	89.53	97.0	98.0
SPTFE/PC濃縮物	3.5 (0.84/ 2.68)	1.0 (0.24/ 0.76)			
SPTFE/PC濃縮物			10.5 (0.84/ 9.66)	3.0 (0.24/ 2.76)	
PTFE/PCブレンド					2.0 (0.4/ 1.6)
離型剤 (phr)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
KSS (A) (phr)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
試験結果					
NI (kg/cm ²)	1.08	1.02	1.08	0.98	1.00
(延性%)	100	100	100	100	100
ダイナタップ (kg/cm ²)	2.81	2.96	3.02	2.96	2.39
(延性%)	100	100	100	100	100
引張り伸び (%)	104	105	109	96	63
UL94 5V (3.2mm)	合格	合格	合格	不合格	不合格

(A) ジフェニルスルホンスルホネートのカリウム塩、難燃性添加剤。

【0056】SPTFE/PC — 水蒸気沈殿したPTFEおよびポリカーボネート。

PTFE/PC — 粉末化PTFEと粉末化ポリカーボネートとの機械的ブレンド。

表Iに示されているように、本発明に従って製造したPTFE濃縮物を含有する配合物からは物理的性質に優れ

50

た成形品が得られる。さらに、本発明に従って製造した濃縮物においてPTFEレベルを0.24%から0.84%まで上昇させたとき特性には実際上大きな変化がない(実施例1、3と実施例2、4との比較)。添加剤がポリマーの物理的性質に悪い影響を与えないということは極めて望ましいことである。PTFEレベルを増大させると、良好な物理的性質は保ったままで望ましいUL94 5V性能が得られる(実施例1と3)。

実施例5～12および比較例A～E

PTFEと前記のレキサン(Lexan) (登録商標) 125 ポリカーボネートをいろいろな割合で使用し、上記実施例1～4に従って本発明の方法を繰り返した。得られたポリカーボネートとPTFEの混和物に、次に、離型剤0.3部と熱安定剤0.05部を配合した。これらのブレンドのいくつかには難燃剤としてジフェニルスルホンスルホネートのカリウム塩を添加した。試験により、下記表IIに実施例5～12として示す物理的結果が得られた。

*10

表II-1

比較例	A	B	C	D	E
<u>配 合 (重量%)</u>					
レキサン(Lexan)125、上記	99.61	98.80	99.61	99.80	99.61
KSS、上記		0.45		0.45	
PTFE	0.04	0.40			
PTFE			0.04	0.40	
PTFE					0.04
SPTFE					
SPTFE					
SPTFE					
<u>試験結果</u>					
NI (kg/cm ²) 125 ミル	1.01	0.35	1.03	0.32	0.69
		(20)		(20)	(60)
ダイナタップ (kg/cm ²)	3.02	2.53	3.21	2.78	3.17
引張り伸び (%)	75	59	86	63	68

表II-2

実施例	5	6	7	8
<u>配 合 (重量%)</u>				
レキサン(Lexan) 125、上記				
KSS、上記		0.45		0.45
PTFE				
PTFE				
PTFE				
SPTFE	0.04	0.40		
SPTFE			0.04	0.08
SPTFE				
<u>試験結果</u>				
NI (kg/cm ²) 125 ミル	1.00	1.00	1.08	0.97
ダイナタップ (kg/cm ²)	3.57	2.96	3.27	3.33
引張り伸び (%)	106	92	103	79

表II-3

実施例	9	10	11	12
<u>配 合 (重量%)</u>				
レキサン(Lexan) 125、上記				
KSS、上記				
PTFE				
PTFE				
PTFE				
SPTFE				

*【0057】比較のために、PTFEをポリカーボネート樹脂に添加する際に単にPTFEラテックスを粉末のポリカーボネートとブレンドした後乾燥しただけであることを除いて、上記と同様な配合物を製造した。ひとつの例(比較例E)では、ラテックスのPTFEの代わりに、PTFEの乾燥粉末[フルオン(Fluon) (登録商標)、CD-1、アイ・シー・アイ(ICI)]をポリカーボネートの樹脂粉末とブレンドした。試験結果と組成を、下記表IIに比較例A～Eとして示す。

21				22
SPTFE	0.40			
SPTFE		0.04	0.08	0.32
試験結果				
NI (kg/cm ²)、125 ミル	1.03	0.99	1.05	1.03
ダイナタッ (kg/cm ²)	3.35	3.44	3.45	3.48
引張り伸び (%)	73	75	76	85

レキサン(Lexan) (登録商標) 125は米国インディアナ州マウント・バーノン(Mt. Vernon)のゼネラル・エレクトリック社(General Electric Company)製で平均分子量M^{*} 24,000のポリカーボネート粉末である。

【0058】PTFE — 比較例のA、B、CおよびDは、PTFEラテックス[それぞれデュボン(DuPont) T30およびアイ・シー・アイ(ICI)のフルオン(Fluon) AD1]をポリカーボネート粉末に添加した後ブレンド、乾燥して作成されたものである。

PTFE — 比較例Eは粉末化PTFE[アイ・シー・アイ(ICI)のフルオン(Fluon) CD1]である。

【0059】SPTFE — 実施例5～12は本発明によって作成されたものである。

* NIは1/8"厚の試験棒で測定。括弧に入れた数は延性の%を示している。表示がないものは延性破壊100%である。ダイナタッ(Dynatup)は1/8"×4"*

*の丸いディスクで測定。すべて100%延性。

実施例13～14および比較例F～G

これらの実施例では、ポリカーボネート樹脂[レキサン(LEXAN) (登録商標) 125]およびアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS)と共に使用したときに本発明の濃縮物で得られる性質について説明する。ここで使用したPTFE/PC濃縮物は、ポリカーボネート中PTFEが20重量%であったことを除けば実施例1～4の方法で形成したのと同じである。比較としてのPTFE/ポリカーボネートの単なるブレンドも、20重量%がPTFEで80重量%がポリカーボネートである。試験片を調製し、実施例1～12、表Iの対照例および表IIの比較例A～Eに記載したのと同じ試験法に従って試験する。得られた結果を次の表IIIに示す。

表 III

	比較例 F	実施例 13	比較例 G	実施例 14
配 合 (重量%)				
レキサン(Lexan) 125	79.75	79.75	77.75	77.75
ABS	10.5	10.5	10.5	10.5
FR	8.0	8.0	8.0	8.0
PTFE/PCブレンド	1.0 (0.2/0.8)		3.0 (0.6/2.4)	
SPTFE/PC濃縮物		1.0 (0.2/0.8)		3.0 (0.6/2.4)
安定剤	0.75	0.75	0.75	0.75
試験結果				
NI (ft-lb/in)	9	11.5	8.6	12
ダイナタッ(Dynatup) (合計エネルギー ft-lb)	33.8	36.3	31.2	39.4
UL94 5VA (合格厚みmm)	3.2	3.2	3.2	2.8
UL94 5VB (合格厚みmm)	2.5	2.3	2.5	2.3

レキサン(Lexan) (登録商標) 125は米国インディアナ州マウント・バーノン(Mt. Vernon)のゼネラル・エレクトリック社(General Electric Company)製で平均分子量M^{*} 24,000のポリカーボネート粉末である。

【0060】ABS — アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン。

FR — アクゾ(AKZO)のホスフェート系難燃剤。

SPTFE/PC — 本発明によって水蒸気沈殿させたポリカーボネート/PTFE。

PTFE/PC — 実施例1～4で使用したのと同じP 50

TFEとポリカーボネートの単なる直接ブレンド。

【0061】安定剤 — 離型剤とUV安定剤の組み合わせ。

実施例15および比較例H

ここでは実施例13～14のPC/ABSの代わりにポリフェニレンエーテル/耐衝撃性ポリスチレンブレンド組成物を使用した以外は実施例13～14を繰り返した。

【0062】結果は下記表IVに示す。

表 IV

	実施例 15	比較例 H
<u>配 合 (重量%)</u>		
PPE	49.20	40.20
HIPS	25.26	25.26
FR	20	20
SPTFE/PC濃縮物	1.0 (0.2/0.8)	
PTFE/PCブレンド		1.0 (0.2/0.8)
安定剤	2.15	2.15
<u>試験結果</u>		
NI (ft-lb/in)	5.4	5
ダイナタップ (Dynatup)	37.3	29.7
<u>(合計エネルギー ft-lb)</u>		

PPE — ゼネラル・エレクトリック社 (General Electric Company) 製のポリフェニレンエーテル。

【0063】

HIPS — 耐衝撃性ポリスチレン。

安定剤 — ポリエチレンを含んでいる以外は表IIIと同じ。

その他はすべて表IIIと同じである。

実施例16～18および比較例I～K

* テレフタレート樹脂系を使用した。得られた結果を下記

実施例13～14および比較例F～Gを繰り返したが、表Vに示す。

ポリカーボネート/ABS系の代わりに、ポリブチレン*

表 V

	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 I	比較例 J	比較例 K
<u>配 合 (重量%)</u>						
PBT	77.25	76.25	75.25	77.25	76.25	75.25
FR	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
SPTFE/PC濃縮物	1	2	3			
PTFE/PC ブレンド				1	2	3
安定剤	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
<u>試験結果</u>						
NI (ft-lb/in)	1	1	1	1	1.2	1.3
1/8" ノッチなし	34.8	39.2	40	15.8	24.4	32.7
アイゾット (ft-lb/in)						
ノッチなし	100	100	100	20	40	20
アイゾットの延性%						
引張り破断	9235	60440	116,100	2992	4114	34260
タイプV 1/8"						
引張り伸び (%)	150	165	178	63	121	138

タイプV 1/8"

PBT — 米国インディアナ州マウント・バーノン (Mt. Vernon) のゼネラル・エレクトリック社 (General Electric Company) 製のバロックス (VALOX) (登録商標) ポリマー。

【0064】FR — 臭素化エポキシ酸化アンチモン。

添加剤 — 離型剤とUV安定剤の組み合わせ

配合中の他の成分はすべて表I～IVと同じ。

上記表IIから分かるように、本発明の方法によると、ポリマーに付随する物理的性質を実質的に損なうことなく高重量の添加剤をポリマー樹脂中に分散させることができる。特に、ポリカーボネート配合物に添加するPTFEのレベルを上げて、この配合物から成形される物品の機械的性質を犠牲にすることなく滴下防止特性を高める

ことができる。

【0065】比較例Bで使用したPTFE濃縮物は表Iの対照配合物に使用したものと同じであることに注意されたい。表Iと表IIのこれら2つの配合物の機械的性質は異なっていることが分かる。この違いは、PTFEがプラスチック配合物にうまく分散していない場合の際だった特徴である。表III、IVおよびVから分かるように、本発明の方法で作成した濃縮物を用いた組成物では衝撃耐性が増大している。また、UL試験でより薄い断面が燃焼して貫通される表IIIに示されているように、難燃性も増大している（5VBについては実施例13および14と比較例FおよびGとを比較し、5VAについては実施例14と比較例Gとを比較されたい）。さらに、引張り破断と引張り伸びも大きく増大していることに注意されたい。

【0066】当業者には明らかなように、PTFEのポリカーボネート樹脂への分散に関して、本発明の思想と範囲から逸脱することなく、上記本発明の方法に多くの修正を施すことが可能である。たとえば、所与の樹脂に2種以上の添加剤を同時に分散させてもよい。一般に任意の添加剤を分散させることができる。特に、本発明の方法で固体分散液もしくはコロイド状分散液または溶液として供給することができるものであれば使用できる。水蒸気沈殿のノズルサイズ、水蒸気圧力、粒径、および

成分の比などのような変数はすべて最適の結果が得られるように調節することができる。流体流の混合と共沈工程はいずれも常温常圧で実施できるが高い温度・圧力を排除するものではない。

【0067】PTFEのような固体粒子がそれと共に共沈した熱可塑性樹脂中に個別にカプセル封入されるということは興味深い。言い換えると、本発明では、PTFEのような固体のコアとポリカーボネートのような熱可塑性樹脂のシェルからなる粒子が共沈する。次いでこの濃縮物は、固体添加剤の個別にカプセル封入された粒子を取り囲んで連続相を形成する熱可塑性樹脂とさらにブレンドすることができる。すなわち、「個別にカプセル封入された」という用語は、固体添加剤のコアと、連続相樹脂によってさらに包囲されてもよい熱可塑性樹脂のシェルとからなる粒子をいう。

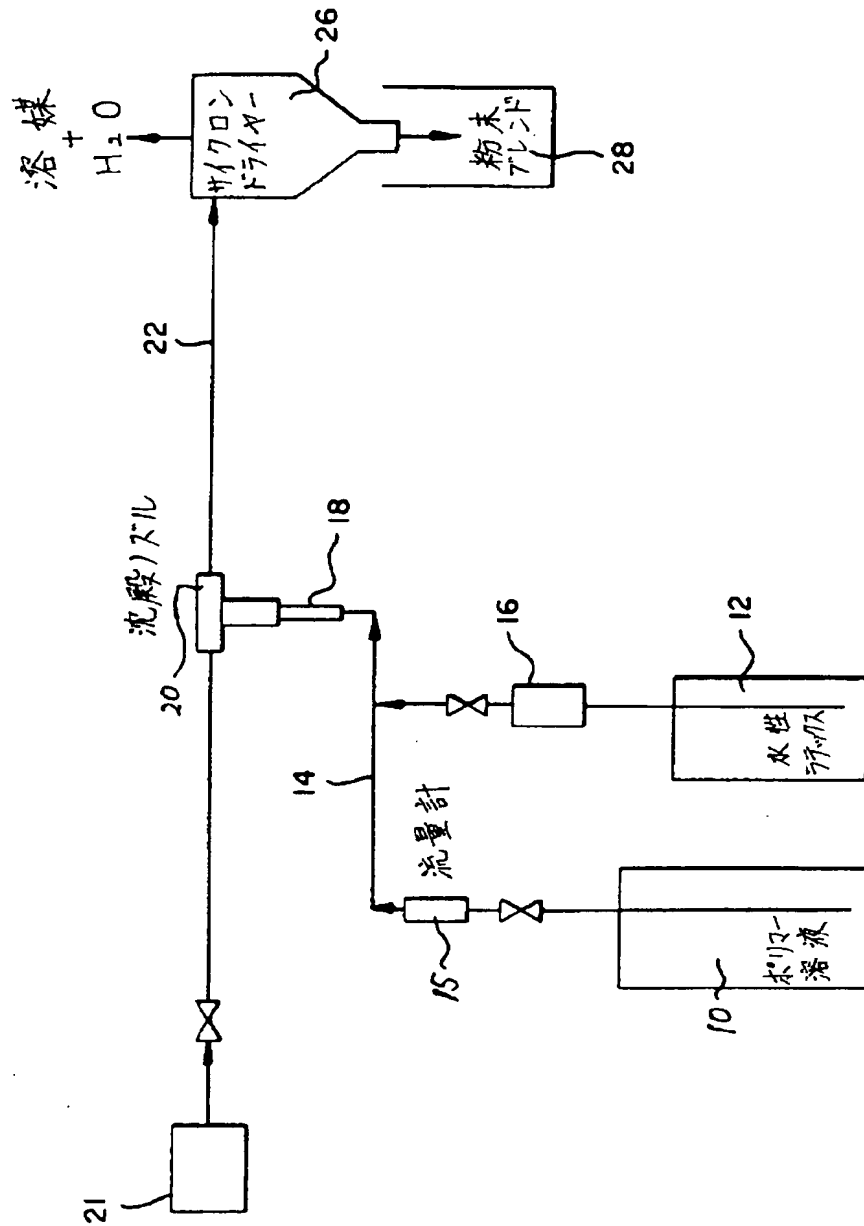
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するための装置の概略図である。

【符号の説明】

- 10、12 ステンレススチール製圧力容器
- 14 管型ミキサー
- 20 蒸気沈殿ノズル
- 26 サイクロンドライヤー

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 ゲイリー・チャールス・デイビス
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、アルバ
ニイ、フェリシア・コート、5番

(72)発明者 ロバート・エル・ハウ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、グリー
ンビル、ビーアール 1・ボックス 443 (番
地なし)

(16)

特開平8-188653

(72)発明者 ウィーヒー・バン
アメリカ合衆国、インディアナ州、エバン
スビル、サマーランド・コート、400番

(72)発明者 エリオット・ウエスト・シャンクリン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、アルタ
モント、リーサム・レーン、4イー（番地
なし）